

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-244289

(P2002-244289A)

(43) 公開日 平成14年8月30日 (2002.8.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
G 0 3 F 7/029		G 0 3 F 7/029	2 H 0 2 5
B 4 1 C 1/05		B 4 1 C 1/05	2 H 0 8 4
B 4 1 N 1/12		B 4 1 N 1/12	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/00	5 0 2	G 0 3 F 7/00	5 0 2 2 H 1 1 4
7/004	5 0 1	7/004	5 0 1
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-376297(P2001-376297)

(22) 出願日 平成13年12月10日 (2001. 12. 10)

(31) 優先権主張番号 6 0 / 2 5 4 , 1 6 3

(32) 優先日 平成12年12月8日 (2000. 12. 8)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390023674

イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー

E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY

アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ
ントン、マーケット・ストリート 1007

(74) 代理人 100077481

弁理士 谷 義一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザーで彫り込むフレキシ印刷の印刷要素およびその要素から印刷版を成形する方法

(57) 【要約】

【課題】 レーザー彫り込み可能なフレキシ印刷の印刷要素と、その要素から印刷版を形成する方法を提供すること。

【解決手段】 フレキシ印刷の印刷版は、エラストマー結合剤、少なくとも1つのモノマー、重合が進むにつれて紫外線の吸光度が減少する光開始剤システム、および9〜12マイクロメートルの赤外線を吸収する少なくとも1つの添加物を含んでいるエラストマー組成物の少なくとも1つのレーザー彫り込み可能な強化エラストマー層を支持体の上に含むレーザー彫り込み可能なフレキシ印刷の印刷要素で作られる。その方法は、印刷要素全体を紫外線に露光して光硬化させ、その光硬化した要素を9〜12マイクロメートルの赤外線に露光してそのエラストマー層を彫り込んで形成する。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザー彫り込み可能なフレキシ印刷の印刷要素であって、

(a) 支持体、および(b) エラストマー結合剤、少なくとも1つのモノマー、重合が進むにつれて紫外線の吸光度が減少する光開始剤システム、および赤外線を吸収するケイ素-酸素またはリン-酸素の官能性を含む少なくとも1つの添加剤を含んでいるエラストマー組成物の少なくとも1つのレーザー彫り込み可能な強化エラストマー層を含むことを特徴とする印刷要素。

【請求項2】 光開始剤がアシルホスフィンオキシドの漂白可能な光開始剤であることを特徴とする請求項1に記載の要素。

【請求項3】 漂白可能な光開始剤が2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-2, 4-ジイソプロトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-2, 4-ジオクチルオキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-2, 4-ジイソプロボキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-2, 4-ジヘキシルオキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-2, 4-ジ-二級-プロトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-2-メチル-4-メトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-2-プロボキシ-4-メチルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-2, 4-ジイソペンチルオキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-2, 6-ジメチル-4-プロトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4-ジオクチルオキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4-ジイソプロトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2-メチル-4-メトキシフェニルホスフィンオキシド、およびビス(2, 6-ジエトキシベンゾイル)-2-プロボキシ-4-メチルフェニルホスフィンオキシドから成る群から選ばれることを特徴とする請求項2に記載の要素。

【請求項4】 漂白可能な光開始剤がビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシドおよび2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドから成る群から選ばれることを特徴とする請求項2に記載の要素。

【請求項5】 ケイ素-酸素の官能性を含んでいる添加物がシリカ、ケイ酸カルシウム、雲母、粘土、タルク、

ケイ酸ジルコニウムから成る群から選ばれることを特徴とする請求項1に記載の要素。

【請求項6】 リン-酸素の官能性を含んでいる添加物が芳香族のリン酸塩、芳香族の亜リン酸塩および芳香族のホスホン酸塩から成る群から選ばれることを特徴とする請求項1に記載の要素。

【請求項7】 結合剤がエラストマー組成物の40から75重量%存在することを特徴とする請求項1に記載の要素。

【請求項8】 少なくとも1つの添加物がエラストマー組成物の重量に基づいて1から20重量%存在し、ケイ酸塩、芳香族のリン酸塩、芳香族の亜リン酸塩および芳香族のホスホン酸塩から成る群から選ばれることを特徴とする請求項1に記載の要素。

【請求項9】 少なくとも1つの添加物が9~12マイクロメートルの赤外線を吸収することを特徴とする請求項1に記載の要素。

【請求項10】 フレキシ印刷の印刷版を形成する方法であって、(1)(a) 支持体、および(b) エラストマー結合剤、少なくとも1つのモノマー、重合が進むにつれて紫外線の吸光度が減少する光開始剤システム、および9~12マイクロメートルの赤外線を吸収するケイ素-酸素またはリン-酸素の官能性を含む添加剤を含んでいるエラストマー組成物の少なくとも1つのレーザー彫り込み可能な強化エラストマー層を含む感光性の印刷要素を提供する工程、(2) 感光性の印刷要素全体を紫外線に露光して徹底的に光硬化させる工程、および、(3) 光硬化した要素を画像通りに9と12マイクロメートルの間の赤外線に露光してそのエラストマー層を彫り込む工程、を含むことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フレキシ印刷の印刷要素と、その印刷要素をレーザー照射によって彫り込んでその要素がフレキシ印刷の印刷版として有用であるように浮彫りを成形するための方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 印刷版は、フレキシ印刷の印刷で、特に、包装材料、例えば、ボール紙、プラスチックフィルムなどのような波形をつけられたまたは滑らかな表面に使用されることがよく知られている。フレキシ印刷の印刷版の1つの種類は、加硫したゴムから作られる。市販用のゴムは、天然品、またはエチレンプロピレンジエンモノマー (EPDM) エラストマーなどの合成品でありうる。

【0003】 レーザーは、十分な電力密度を発生させて、ある種の材料を除去することができる。高出力の二酸化炭素レーザーのようなレーザーは、木材、プラスチックおよびゴムのような多くの材料、そして金属およびセラミックでさえも除去することができる。レーザーの

出力を適当な電力密度で基板の特定の点にいったん焦点を当てると、材料を徹底的に除去して浮彫りを作ることができる。レーザー光線があたっていない領域は、除去しない。したがって、レーザーを使うと、適当な材料に非常に複雑な彫刻図案を作れる可能性がある。

【0004】最近、フレキシ印刷に必要な望ましい浮彫り表面を直接提供するゴム要素をレーザーで彫り込むことが可能になってきた。レーザーで彫り込むことにより、ゴムの印刷版にさまざまな機会を提供している。高度に濃縮され、制御可能なエネルギーのレーザーにより、ゴムに非常に精密な細部を彫り込むことができる。印刷版の浮彫りは多くの方法で変更できる。そのような版のドットゲインに影響するように、ゆっくり低下する浮彫りの勾配だけでなく非常に急な勾配も彫り込むことができる。エチレンプロピレンジエンモノマーのゴムをレーザーで彫り込んで、フレキシ印刷の印刷版を作ることができる。

【0005】Caddellに発行された米国特許第3,459,733号には、ポリマーの印刷版を製造する方法が記述されている。その印刷版は、ポリマー材料を強度が十分な制御されたレーザー光線に露光し、ポリマーを除去して表面にくぼみを作ることによって作られる。

【0006】米国特許第5,798,202号および米国特許第5,804,353号は、柔軟支持材上の強化エラストマー層をレーザーで彫り込むことによってフレキシ印刷の印刷版を作るプロセスを開示している。米国特許第5,798,202号に開示されているプロセスには、柔軟支持材上の強化エラストマー層から成る単層のフレキシ印刷の印刷要素を補強し、レーザーで彫り込むことが含まれる。エラストマー層を、機械的に、または熱化学的に、または光化学的に、あるいはその組合せで強化する。機械的強化は、細かくした粒状物質のような強化剤をそのエラストマー層に混ぜることによって実施される。光化学的強化は、光硬化可能な材料をエラストマー層に混ぜて、その層を化学線放射に露光することによって達成できる。光硬化可能な材料には、光開始剤または光開始剤システムを有する光架橋可能なまたは光重合可能なシステムが含まれている。

【0007】米国特許第5,804,353号に開示されているプロセスは、そのプロセスが強化されたエラストマーのトップ層および柔軟な支持材の上の中間エラストマー層から成っている多層のフレキシ印刷の印刷要素を強化し、レーザーで彫り込むことを含んでいること以外は、米国特許第5,798,202号と同じである。エラストマー層を、機械的に、または熱化学的に、または光化学的に、あるいはその組合せで強化する。機械的および光化学的強化は、米国特許第5,798,202号に記述されているのと同じ方法で行われる。中間エラストマー層も同様に強化することが可能である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】機械的および光化学的の両方で強化されるエラストマー要素に関連する問題は、レーザーで彫り込んでもエラストマー物質を効果的に除去して、望ましい浮彫りの品質、そして最終的には印刷品質を与えないということである。要素の彫り込み効率を高めるために、エラストマー層に赤外光に敏感な添加物を使うことが望ましい。要素を光化学的に強化すると、印刷版としての最終用途だけでなく彫り込みするのに望ましい特性を与える。しかしながら、粒子状のまたは他の吸収材として添加物が存在すると、要素を光化学的に強化するのに必要な紫外線の透過を減らす傾向がある。もしエラストマー層が光化学的強化の間に硬化が不十分だと、レーザー放射によって物質を効果的に除去できず、その結果、彫り込み領域の浮彫りの品質が劣ることになる。さらに、レーザーの彫り込みの結果生じる廃物が粘着性である傾向があり、要素から完全に取り除くのが困難である。加えて、もしも要素が光化学的に十分に強化されていないと、印刷版として必要な最終用途の特性が達成されない。彫り込みの効果を高める添加物の濃度が増加するにしたがい、これらの問題が悪化する傾向がある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の1つの目的は、従来技術の短所を克服し、フレキシ印刷の印刷版として使用するのに適した浮彫り表面を形成するためにレーザーで彫り込むことができるエラストマー要素を提供することである。

【0010】本発明によれば、支持体を含むレーザー彫り込み可能なフレキシ印刷の印刷要素、すなわち、エラストマー結合剤、少なくとも1つのモノマー、重合が進むにつれて紫外線の吸光度が減少する光開始剤システム、および赤外線、好ましくは9~12マイクロメートルの赤外線を吸収するケイ素-酸素の官能性またはリン-酸素の官能性を含む少なくとも1つの添加剤を含んでいるエラストマー組成物の少なくとも1つのレーザー彫り込み可能な強化エラストマー層が提供される。

【0011】本発明のもう1つの態様によれば、そのエラストマー組成物のエラストマー層を紫外線に全面的に露光することによって強化すること、およびエラストマー層を彫り込むために強化された要素を画像の位置で9~12マイクロメートルの赤外線レーザー放射に露光することを含んでいる、上記のフレキシ印刷の印刷要素からフレキシ印刷の印刷版を形成する方法が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】本明細書で使用されている用語「レーザー彫り込み可能な」は、十分な強度のレーザー光線に露光されている材料のそれらの領域がフレキシ印刷用途に適した十分な解像度および凸版の深さで物理的に分離されることになるようにレーザー放射を吸収でき

る材料をいう。「物理的に分離される」によって、そのように露光された材料が、真空清掃または洗浄によるような機械的手段によって、またはその表面を横切るガスの流れをほぐされた粒子を除去するのに向けることによって除去されるかまたは除去されることができるかのいずれかを意味している。

【0013】本発明は、エラストマー結合剤、少なくとも1つのモノマー、重合が進むときに紫外線(UV)の吸光度が減少する光開始剤システム、および赤外線に敏感な添加物を含んでいるエラストマー組成物の少なくとも1つの強化エラストマー層を支持体を含むフレキシブ印刷の印刷要素を包含している。フレキシブ印刷の印刷要素は、強化されたエラストマー層を分離して、レーザーで照射された領域に浮彫りの深さを形成するために、レーザー放射で彫り込み可能である。エラストマー組成物から作られたエラストマー層は、その組成物が感光性で化学線に露光されると硬化する光化学手段、およびその組成物が少なくとも1つの添加物を含む機械的手段の両方によって強化される。

【0014】適切なエラストマー結合剤は、結果として生じる要素を以下に論じるようにレーザーにより彫り込むことができるように選ばれるべきである。加えて、その結果生じる版がフレキシブ印刷に関連した特性を有するべきである。これらの特性の中には、柔軟性、弾力、ショアA硬度、インクとの混和性、耐オゾン性、耐久性および解像度がある。そのような材料は、レーザーによる彫り込みのプロセス中に有毒ガスを放出するのを避けるために、ハロゲン、または硫黄のようなヘテロ原子を混合しないことも好ましいが、それが絶対必要ではない。したがって、フレキシブ印刷に望ましい特性が得られる限り、単一のエラストマー材料または材料の組合せのいずれかを使うことができる。結合剤は、エラストマー組成物の40重量%から75重量%、好ましくは少なくとも45重量%から55重量%存在する。

【0015】エラストマー材料の例は、Chandlerらの編集になるプラスチック技術ハンドブック(Plastic Technology Handbook)に記載されている。多くの場合、エラストマー層を調合するのに熱可塑性エラストマーを使用するのが望ましい。熱可塑性エラストマーを光化学的に強化する時、その層は弾性のままであるが、そのような強化の後にはもはや熱可塑性ではない。これには、米国特許第4,323,636号、第4,430,417号および4,045,231号に記載されているように、ブタジエンとスチレンのコポリマー、イソプレンとスチレンのコポリマー、スチレン-ジエン-スチレンのトリブロックコポリマーなどのようなエラストマー材料が含まれるが、それに限定されない。これらのトリブロックコポリマーを、3つの基本的な種類のポリマー、すなわち、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン(SBS)、ポリス

チレン-イソプレン-ポリスチレン(SIS)、またはポリスチレン-ポリ(エチレンブタジエン)-ポリスチレン(SEBS)に分割することができる。

【0016】エラストマー結合剤のほか、第2の結合剤を任意にエラストマー層に存在させることも可能である。適切な第2の結合剤には、架橋されていないポリブタジエンおよびポリイソプレン、ニトリルエラストマー、ポリイソブチレンおよび他のブチルエラストマー、ポリアルキレンオキシド、ポリホスファゼン、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの弾性ポリマーおよび弾性コポリマー、弾性ポリウレタンおよびポリエステル、エチレン-プロピレンコポリマーおよび非架橋EPDM(エチレン-プロピレン-ジエンモノマー)のようなオレフィンの弾性ポリマーおよびコポリマー、酢酸ビニルの弾性コポリマーおよびその部分水素化誘導体が含まれる。本明細書で使用されているようなエラストマーという用語は、また、コアシェルのマイクロゲル、およびマイクロゲルと前もって形成された高分子ポリマーの混合物を包含する。

【0017】エラストマー組成物は感光性であり、強化されている、すなわち、放射線、好ましくは紫外線に露光されることにより誘発される重合によって硬化されているので、そのエラストマー組成物を光重合可能な組成物と考えることもできる。本明細書で使用されているように、「光重合可能な」という用語は、光重合可能な、光架橋可能な、またはその両方であるシステムを包含することを目的としている。エラストマー組成物または光重合可能な組成物には、エラストマー結合剤、少なくとも1つのモノマー、および化学線に敏感な開始剤が含まれる。ほとんどの場合、その開始剤は、可視線または紫外線に敏感である。フレキシブ印刷の印刷版に形成に適している光重合可能な組成物はどれも本発明のために使用することができる。適当な組成物の例は、例えば、Chenらの米国特許第4,323,637号、Gruetzmacherらの米国特許第4,427,749号、Feinbergらの米国特許第4,894,315号、およびMartensの米国特許第5,015,556号に開示されている。

【0018】エラストマー組成物は(光重合可能な組成物と同様に)、澄んだ曇りのない感光性の層ができる程度まで、結合剤と相溶性でなければならないたった1つのモノマーまたはモノマーの混合物を含んでいる。エラストマー組成物に使用できるモノマーは当該技術分野ではよく知られており、比較的低い分子量(一般に約30,000未満)を有する付加重合のエチレン系不飽和化合物を含むが、それに限定されない。好ましくは、モノマーは約5000未満の比較的低い分子量を有する。適当なモノマーの例には、アクリル酸-ブチル、アクリル酸ラウリル、アルコールおよびアルカノールのようなポリオールのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸

エステルモノおよびポリエステル、アルキレングリコール、トリメチロールプロパン、エトキシ化したトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどがある。適当なモノマーの他の例には、イソシアン酸エステル、エステル、エポキシドなどのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル誘導体がある。モノマーのそれ以上の例は、Chenの米国特許第4,323,636号、Frydらの米国特許第4,753,865号、Frydらの米国特許第4,726,877号、およびFeinbergらの米国特許第4,894,315号に見つけることができる。モノマーは、エラストマー組成物の少なくとも5重量%、好ましくは10重量%の量で存在する。

【0019】エラストマー組成物には、重合が進むにつれて紫外線(UV)の吸光度が減少する光開始剤が含まれる。重合が進むにつれて紫外線の吸光度が減少する光開始剤は、架橋が起こるように、光重合可能な材料に紫外線を浴びせ続けさせる漂白可能な光開始剤として知られている。従来の開始剤は照射が始まった後に化学線を吸収し続けるので、漂白可能な光開始剤は、光重合可能な材料用の従来の光開始剤とは異なる。しかしながら、いったん漂白可能な光開始剤がエラストマー組成物の中で反応すると、その開始剤はもはや放射線を吸収する能力がない。すなわち、漂白可能な光開始剤は、重合が進むにつれて、層が同じ照射を与えられた従来の開始剤を持った光重合可能な層よりも、より速くしかもより完全に硬化するように、その層の中に紫外線をより深く通させる。また、漂白可能な光開始剤は、印刷版の彫り込み性能、硬度、耐久性および耐インク性を改善する強化されたエラストマー層内により大きな架橋密度を与えるだろう。エラストマー組成物の層に添加物が存在する場合、添加物が、化学線の吸収または散乱のために、層の架橋効率を低下させる傾向があるので、漂白可能な光開始剤を使用することは特に有用である。さらに、そのエラストマー層の他の成分または要素も同様に化学線を吸収する、または散乱させる可能性があるため、その層の架橋効率を低下させる傾向がある。したがって、漂白可能な光開始剤はエラストマー層をより深くまで硬化させる。漂白可能な光開始剤は250nm〜500nm、好ましくは約365nmの波長に敏感である。本発明のエラストマー組成物に使用するのに適した漂白可能な光開始剤はアシルホスフィンオキシドである。アルコキシフェニル置換したシルホスフィンオキシドが特に好ましく、米国特許第5,767,169号にLeppardらによって開示されている。アルコキシフェニル置換したビスアシルホスフィンオキシドには、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,4-ジイソプロポキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,4-ジヘキシルオキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,4-ジ-2-メチル-4-メトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2-プロポキシ-4-メチルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,4-ジイソペンチルオキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,6-ジメチル-4-プロポキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4-ジオクチルオキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4-ジイソプロポキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2-メチル-4-メトキシフェニルホスフィンオキシド、およびビス(2,6-ジエトキシベンゾイル)-2-プロポキシ-4-メチルフェニルホスフィンオキシドが含まれるが、それに限定されない。最も好ましい漂白可能な光開始剤はビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシドおよび2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドである。漂白可能な光開始剤は、エラストマー組成物の0.05重量%から3重量%、好ましくは0.10重量%から1.0重量%存在する。

【0020】光重合可能な層の光重合の速度は、光を吸収してラジカルを発生する種(光開始剤)の濃度の平方根だけでなく、その層に当たる光度の平方根に正比例する。光開始剤の濃度が増加するにつれて、重合速度が増加する。しかしながら、サンプルの所定の厚さを通過する光が減少すると、その結果、重合速度が減少する場合もある。したがって、光重合の速度(または硬化速度)を最大にするために、光開始剤の濃度を最適化する必要がある。この最適条件は、光開始剤の吸光度特性だけでなく光重合可能な層の厚さによって決まる。一般的には、そのような最適条件は当分野の技術者による実証研究によって見つけられる。エラストマー組成物に含まれる漂白可能な光開始剤の場合には、最適条件は、その開始剤の漂白の速度、すなわち、どれだけ速くその開始剤が反応するか、そしてこれら開始剤からの生成物の残りの吸光度によっても決まる。さらに、本発明のエラストマー組成物の場合、その組成物中のある添加物または他の物質の吸光度、反射率および散乱の影響も考慮する必要がある。その結果、一般的には、最適開始剤濃度は特定の成分(例えば、添加物濃度)および特定の厚さに

ついて実証研究によって見つけられる。

【0021】エラストマー組成物は、化学線に敏感な任意の単一化合物または化合物の組合せでありうる従来の光開始剤を随意的に含むことができ、遊離基を発生させてモノマーまたはモノマー混合物の重合を過度に停止することなしに開始する。光開始剤は、一般に、化学線の光、例えば、可視光線または紫外線、好ましくは紫外線に敏感である。好ましくは、光開始剤は185℃以下では熱的に不活性であるべきである。適当な光開始剤の例には、置換したまたは置換していない多核キノンがある。適当な系の例は、Gruetzmacherらの米国特許第4,460,675号およびFeinbergらの米国特許第4,894,315号に開示されている。光開始剤は、一般に、光重合可能な組成物の重量に基づいて0.001%から10.0%の量存在する。

【0022】エラストマー組成物には、さらに、赤外線、好ましくは9~12マイクロメートルの赤外線を吸収するシリカ-酸素(Si-O結合)官能性またはリン-酸素(P-O結合)官能性を含む少なくとも1つの添加物が含まれる。エラストマー層の彫り込み感度は、彫り込みに使用されるレーザー放射の、好ましくは9および12マイクロメートルである波長に敏感である添加物が存在することによって高くなる。したがって、少なくとも1つの添加物の感度は、本発明では一般的に二酸化炭素レーザーである、彫り込みのために使用されるレーザー放射の波長に合っている。エラストマー層の彫り込み感度が増加すると、結果として、彫り込みの速度が速くなり(添加物の入っていないエラストマー材料と比較して)、彫り込みによって発生する廃物の厚さが減少する。添加物は、同時に、引張強さ、剛性、引裂き抵抗および耐摩耗性のようなエラストマー層の機械的特性を高めるかもしれない。適当な添加物には、シリカ、粘土、タルク、雲母、およびケイ酸塩、例えば、ケイ酸カルシウムおよびケイ酸ジルコニウム、のようなシリカ-酸素の単結合官能性を含んでいる粒子状の無機充填剤材料がある。適当な添加物には、また、芳香族のリン酸塩、芳香族の亜リン酸塩および芳香族のホスホン酸塩のようなリン-酸素の単結合官能性を含んでいる有機材料がある。リン-酸素の単結合を持つ添加物は、粒子状、液体、またはポリマーの形である可能性がある。言及した他の添加物より以上のエラストマー層の高いレーザー彫り込み感度を与えるので、ケイ酸塩、特にケイ酸ジルコニウム、および芳香族リン酸塩が好ましい。すなわち、好ましい添加物は、同じレーザー出力を与えられると、エラストマー材料が彫り込み中に、他の充填剤を含んでいるエラストマー層よりも速く除去されるような程度まで赤外線を吸収する。添加物は数マイクロメートルまでの粒径を持つことができるが、好ましくは1マイクロメートル未満である。添加物はエラストマー組成物中に、エラストマー組成物の1~20重量%、好ましくは5~

20重量%、そして最も好ましくは10~20重量%存在する。他の添加物がエラストマー組成物に含まれてもよい。ただし、その感度が彫り込みに使われるレーザー放射の波長に合うものとする。

【0023】エラストマー組成物は、エラストマー層にとって望ましい特性をさらに高めるために、添加物とは異なる第2の充填剤を任意に含むことができる。適当な第2の充填剤には、カーボンブラック、黒鉛、二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミニウムおよびアルミナがある。第2の充填剤は数マイクロメートルまでの粒径を持つことができるが、好ましくは1マイクロメートル未満である。充填剤としてのカーボンブラックの場合、粒径は通常直径が200から500オングストロームの間である。エラストマー組成物は、望まれる最終的な特性によっては他の成分を含むことができる。そのような成分には、増感剤、可塑剤、レオロジー改質剤、熱重合禁止剤、着色剤、酸化防止剤およびオゾン割れ防止剤がある。

【0024】強化エラストマー層の厚さは、望まれる印刷要素の種類次第で広い範囲にわたって変化することができる。光重合可能な層は、厚さが約17ミルから285ミル(0.04cmから0.72cm)またはそれ以上であることができる。フレキシ印刷の印刷要素は、隣接するエラストマー層よりも、同じまたは異なる組成の1つまたは複数の強化エラストマー層を含むことができる。

【0025】支持体は、フレキシ印刷の印刷版を調製するのに使われる感光性要素と共に伝統的に使用されている任意の柔軟材であることができる。適当な支持体材料の例には、付加ポリマーおよび線状縮合ポリマーによって成形されたようなポリマーフィルム、ガラス繊維のような透明な発泡体および織物、およびアルミニウムおよびニッケルのような金属がある。好ましい支持体はポリエステルフィルム、例えば、特に好ましいのはポリエチレンテレフタレートである。支持体は、一般的に、2から10ミル(0.0051から0.025cm)の厚さを持ち、好ましい厚さは3から8ミル(0.0076から0.020cm)である。支持体はシートの形であってもよいし、あるいはスリーブのような円筒形であってもよい。ポリマーフィルムで作られた柔軟なスリーブが好ましい。それは、一般的に、そのようなスリーブは紫外線に対して透明であり、それによって、円筒形の印刷要素の中に床板を作るのに逆引火暴露を受け入れるからである。スリーブは、単層または多層の柔軟材料で成形することができる。ただし、スリーブが上述の特性を有するものとする。多層スリーブには、柔軟材の層の間に接着剤の層または接着剤のテープを含む場合もある。好ましい多層スリーブは米国特許第5,301,610号に開示されている。スリーブは、一般的には、10から80ミル(0.025から0.203cm)以上の壁の

厚さを有する。要素に使用するのに適した支持体の他の例は、米国特許第3, 146, 709号のBassらによって、および米国特許第4, 903, 597号のHogageらによって開示されている。

【0026】スリーブに光重合可能な層の接着を容易にするために、支持体表面に接着剤またはプライマーという乾板のゼラチンの下塗り層を持つのも任意である。さらに、スリーブの外表面を火炎処理または電子処理、例えば、コロナ処理してもよい。処理層またはプライマー層は、支持体をポリマーフィルムで作る場合に、特に有用である。

【0027】レーザー彫り込みをする表面に、汚染または損傷を防止するために任意にカバーシートを使うこともできる。任意のカバーシートはレーザー彫り込みをする前に取り除く。カバーシートとして使用に適しているのは、ポリエステル、ポリカーボナテ、フッ素ポリマー、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、または他の剥がせる材料の薄いフィルムである。カバーシートとして好ましいのはポリエステルである。カバーシートは剥離層でゼラチンの下塗り層をすることもできる。

【0028】当分野でよく知られているさまざまな技術を使って、エラストマー組成物を調製することができる。使用できる1つの方法は、成分（すなわち、結合材、モノマー、開始剤、添加物および他の成分）を押し出し機中で混合し、次いでその混合物を支持体の上に高温溶融物として押し出すことである。組成物を溶融し、混合し、脱気し、ろ過するという機能を果たすのに押し出し機を使用することが好ましい。均一な厚さを達成するために、押し出し段階を、高温混合物を2枚の平板の間または1枚の平板と剥離ロールの間でカレンダーにかけるカレンダー段階と都合よく組み合わせることもできる。代わりに、材料を一時的な支持体の上に押し出し／カレンダーにかけ、後で望ましい最終的な支持体にラミネートすることができる。要素を、成分を適当な混合装置で混合することによって調製し、それから、材料を適当な金型で望ましい形にプレス加工することもできる。一般に、材料を支持体とカバーシートの間でプレス加工する。成形段階は圧力および／または熱を伴うことができる。

【0029】エラストマー組成物を主として添加物を含めることによって強化する。レーザー彫り込みする前に徹底的に光硬化させるために、エラストマー組成物を全体的に化学線に露光することによって光化学的にも強化する。エラストマー組成物の層を、要素の製造中に、または要素の構成の一部として印刷版の中に最終使用する間に、光化学的に強化することができる。エラストマー層の光硬化をもたらすための放射源を、放出される波長が漂白可能な光開始剤の敏感な範囲に合うように選ぶべきである。この紫外線源は、この放射の効果的な量を供給すべきである。太陽光に加えて、適当な高エネルギー

の放射源には、炭素アーク、水銀アークおよび蛍光灯が含まれ、サブランプが適当である。強度が光硬化を開始するためにのみ十分であり、材料を除去するのに十分でないならば、レーザーを使うことができる。露光する時間は、放射の強度およびスペクトルエネルギー分布、エラストマー組成物からの距離、そしてエラストマー組成物の性質および量によって変化する。露光している段階の間、取り除けるカバーシートがあってもさしつかえない。ただし、露光するのが終わった後、レーザーによる彫り込みの前に、カバーシートは取り除くものとする。

【0030】フレクソ印刷の印刷要素を使うプロセスでは、エラストマー要素を光硬化した後、印刷要素をレーザー放射で彫り込む。レーザーによる彫り込みは、レーザー放射の吸収、局部加熱および三次元での材料の除去を包含している。本発明のレーザー彫り込みプロセスはマスクまたは型板の使用を含んでいない。これは、レーザーが焦点でまたはその近くで彫り込みされるべき強化エラストマー層に当たるからである。したがって、彫り込みできる最小部分がレーザー光線のものによって指示されている。レーザー光線および彫り込まれるべき材料は互いに関しては一定に動いており、したがって、版（画素）の各微小区域がレーザーによって個々に処理される。イメージ情報が、型板を通すよりもむしろコンピュータからデジタルデータとして、この種の装置に直接供給される。同じイメージまたは異なるイメージの単一イメージまたは多数のイメージについて任意のパターンを彫り込むことが可能である。

【0031】レーザーで彫り込む場合に考慮されるべき要因には、要素の深みへのエネルギーの沈積、熱解離、溶融、蒸発、酸化のような熱的に誘発された化学反応、彫り込まれている要素の表面にわたる空中浮遊物の存在、および彫り込まれているその要素からの材料の機械的な排出が含まれるが、それに限定されない。集束レーザー光線を用いて金属およびセラミック材料を彫り込むことに関する調査努力により、その彫り込み効率（レーザーエネルギーの単位当たりの除去された材料の容積）および精度は、彫り込まれる材料の特性およびレーザーによる彫り込みが起こる条件と強く絡み合っていることが実証されている。エラストマー材料を彫り込む場合、そのような材料は金属およびセラミック材料とは全く異なるけれども、同じような複雑なものに関わっている。

【0032】レーザーで彫り込める材料は通常ある種の強度のしきい値を示し、それより以下では材料は除去されない。そのしきい値より下では、材料の中に沈積したレーザーエネルギーはその材料の蒸発温度に達する前に消散するように見える。このしきい値は金属およびセラミック材料では非常に高い場合もある。しかしながら、エラストマー材料に関しては、その値が非常に低い可能性がある。このしきい値より上で、入力エネルギーの速度は、熱消散のようなエネルギー損失のメカニズムに対

して非常によく対抗する。照らされた区域ではないけれど、その近くの消散したエネルギーは材料を蒸発させるのに十分かもしれない。したがって、その彫り込まれた部分はより広く、より深くなる。この影響は、溶融温度が低い材料でより顕著である。

【0033】レーザーによる彫り込みは、9～12マイクロメートル、特に10.6マイクロメートルの波長の赤外線を放つ任意のいろいろな種類の赤外線レーザーによって達成できる。レーザーによる材料の除去は、強化エラストマー層中に、レーザーにより発生する放射エネルギーを吸収する赤外線に敏感な添加物が存在することによって促進される。フレキシ印刷の印刷要素を彫り込むのに特に適したレーザーは、10.6マイクロメートルの波長を出す二酸化炭素レーザーである。二酸化炭素レーザーは妥当な価格で市販されている。二酸化炭素レーザーは連続波および／またはパルスモードで作動できる。レーザーを両方のモードで作動させることができることは、低いまたは適度な放射強度では、パルス彫り込みは効率が低いかもしれないので、望ましいことである。材料を加熱し、溶融させさえもするが、蒸発はさせないまたはその反対に物理的に分離させるかもしれないエネルギーは失われる。一方、低いまたは適度な強度での連続波の放射は所定の区域に蓄積されるけれど、ビームはその区域の付近を走査する。したがって、低強度での連続波モードが好ましいかもしれない。パルスモードは高強度で好ましいモードであるかもしれない。なぜなら、もし材料を吸収している放射の雲状のものが形成されたら、パルス間の時間間隔にそれを分散させるための時間があつただろうし、したがって、固体表面により効率的な放射を放出できたであろうからである。

【0034】一般的に、フレキシ印刷の印刷要素は、レーザーと関係がある回転ドラムの外部に取り付けられる。レーザーはドラム上のその要素に当たるように集束される。ドラムを回転させ、そのレーザー光線に関連して移動させると、要素はそのレーザー光線にらせん状の方式で露光される。レーザー光線は画像データで調節され、その結果、その要素に彫り込まれた浮彫を持つ二次元の画像、すなわち、三次元の要素になる。浮彫りの深さは床の厚さと印刷層の厚さとの差である。代わりに、レーザーをドラム上の要素に関連して移動させてもよい。

【0035】本明細書に記述したレーザーで彫り込み可能なフレキシ印刷の印刷要素を、レーザー彫り込みの前後のいずれかに任意に処理して、表面の粘着性を除去することができる。スチレン-ジエンのブロックコポリマーの表面の粘着性を除去するのに使用されている適当な処理には、臭素溶液または塩素溶液による処理、および光による仕上げ、すなわち、300nm以下の波長を持つ放射源に露光することが含まれる。そのような処理は、エラストマー層の光化学的強化を構成してはいないということを理解すべきである。

【0036】さらに、これらの要素を、化学線に全体を露光するようなレーザー彫り込み後の処理にかけられることもできる。化学線に露光することは、一般に、化学的硬化プロセスを完成させることを目的にしている。これは、特に、レーザーによる彫り込みによって作られる床および側壁の表面の場合に当てはまる。

【0037】以下の実施例では、他に特に指示がない限り、パーセンテージはすべて重量に基づいている。

【0038】実施例1A

次の実施例1Aおよび比較例1Bは、漂白可能な光開始剤を使用すると、添加の充填材が存在する場合、光重合（および硬化）の速度が高くなることを実証している。

【0039】表1に記述されているような光重合可能な層を調製した。漂白可能な光開始剤は、図1Aに示すようなCiba（ニューヨーク州、Hawthorne）によってURGACURE（登録商標）819の商品名で販売されているビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキシドであった。それらの成分を約25mlの塩化メチレンに混ぜて、一晚混合させた後、100℃で粉碎した。その後、粉碎した材料を、市販されている液圧プレスであるCarver Pressで、ほぼ60ミル（0.152cm）の厚さの板にプレス加工した。光重合可能な層の未硬化の硬度は、ほぼ36ショアAであった。Olite AL83紫外線暴露装置（カリフォルニア州、IrvineのOLEC Corp. 社製）からの紫外線に1分間露光すると、その板は光硬化してほぼ60のショアA硬度を達成した。使用したその紫外線源の光強度は17.8mW/cm²であった。

【0040】

【表1】

成分	重量%
Kraton 1102 (スチレン-ブタジエンスチレン (SBS) の熱可塑性の弾性ブロックコポリマー)	54.2
ケイ酸ジルコニウム ($ZrSiO_4$)	5
1, 6-ヘキサメチレンジアクリレート	10
2-ヒドロキシメチルメタクリレート	0.234
光開始剤 (図1Aの構造)	0.55
ポリブタジエンオイル ¹ (Nisso PB1000とHuls Polyoil 130の1:1の混合物)	29.01
熱禁止剤、ブチルヒドロキシトルエン (BHT)	1
赤の染料	0.006

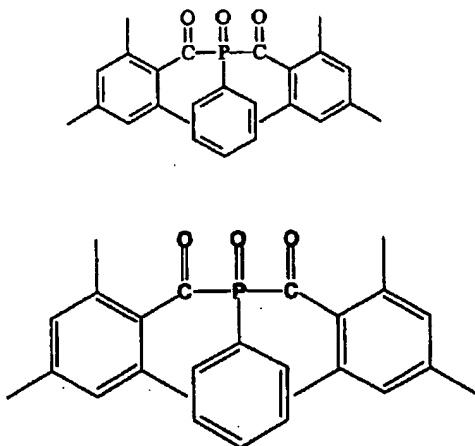
¹ 日本、東京の日本ソーダ社製のNisso PB1000

ニュージャージー州、PiscatawayのCreanova社

製のHuls Polyoil 130

【0041】

【化1】



【0042】実施例1Aの化学式：ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシドの構造

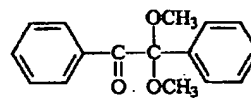
【0043】比較例1B

漂白可能な光開始剤を1%の2, 2-ジメトキシフェニルアセトフェノン(図1Bに示す従来の開始剤であり、Ciba(ニューヨーク州、Hawthorne)によってIrgacure(登録商標)651の商品名で販売されている)と交換したこと以外は、実施例1Aに記述したのと同様にして光重合可能な層を調製した。充填剤、ケイ酸ジルコニウムは組成物に残した。開始剤濃度の変化はオイルの濃度を変えることによって調整した。層の未硬化の硬度はほぼ39ショアAであった。光重合可能な層を実施例1Aに記述したのと同じ波長および強度の紫外線に露光した。同じ紫外線源の下で、同じ条件を使って7分間暴露した後に、その層はほぼ58のショ

A硬度を達成した。

【0044】

【化2】



【0045】比較例1Bの化学式：2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(DMPA)の構造

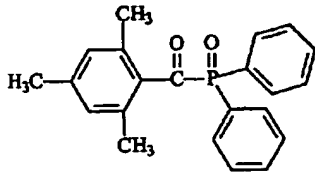
【0046】実施例2

次の実施例は、開始剤の濃度および添加の充填剤の濃度への重合速度の依存度を実証している。

【0047】実施例1Aで記述したものに類似の配合物であるが、ホスフィンオキシド光開始剤(図2に示す2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド(BASF社によってLUCIRIN(登録商標)TPOの商品名で販売されている)の量を変え、そしてケイ酸ジルコニウムの代わりに沈降無定形シリカ(ペンシルバニア州、ピッツバーグのPPG Industries社のHiSiL(登録商標)915)の量を変えて、光重合可能な層を調製した。その異なる配合物の中のシリカおよび開始剤の量を表2に示す。添加物濃度の変化は、SBSポリマーの濃度を変えることによって補正した。開始剤の濃度の変化はオイルの濃度を変えることによって補正した。ほぼ0.152cm(0.060インチ)の厚さの板を、実施例1Aに記述したような配合物からプレス加工した。

【0048】

【化3】



【0049】実施例2の化学式：2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドの構造

【0050】示差走査熱量測定は、C. E. Hoyle 著、"Calorimetric Analysis of Photopolymerization"、S. Peter Pappas (編集) のRadiation Curing Science and Technologyの3章、57～133頁、Plenum Press、ニューヨーク、1992年に示されているように光重合の研究に広く使用されている。この技術

は、反応速度（この場合の重合における）は、反応（重合）が進む時に放出される熱に正比例しているという原理に基づいて機能している。

【0051】これらの板のそれぞれについて光重合速度を研究するのに、写真用の付属品（デラウェア州、ニューカッスルのTA Instruments社製）の付いた示差走査熱量計を使用した。その示差走査熱量計での光重合を、約5mW/cm²の紫外線強度の光強度で行った。配合物の硬化速度を表している最高速度が、前記配合物のそれぞれについて得られた。表2は、最高速度に関して光重合速度の光開始剤および充填剤濃度への依存度を示している。最高速度が高くなればなるほど、光重合速度が速くなる。

【0052】

【表2】

光開始剤の 重量パーセント	添加物の 重量パーセント	最高速度 (ワット/グラム)
0.1	1	0.25
0.55	1	0.38
1.0	1	0.31
0.1	5	0.21
0.55	5	0.35
1.0	5	0.18

【0053】実施例3A

次の実施例は、充填剤のケイ酸ジルコニウムが存在するとエラストマーの印刷層のレーザーによる彫り込み感度が改善されることを実証している。

【0054】実施例1Bに記述した光重合可能な層を、CYREL（登録商標）2001E暴露装置の全面的な暴露によって光重合し、Kern二酸化炭素レーザー彫り込み機（ウイスコンシン州のKern Engravers社製）を使って彫り込みをした。そのレーザーの走査速度は1秒当たり12.7cm（5インチ）で、表面に集束させた。25Wのレーザー出力で彫り込み深さは0.053cm（0.021インチ）と測定された。彫り込み後に取り除かれた廃物は粉状で、容易に掃除された。

【0055】比較例3B

実施例3Aで使用されたものと類似の配合物を持つケイ酸ジルコニウムを持たない光重合可能な層を光重合し、実施例3Aに記述したのと同じ条件で彫り込みをした。添加の充填剤濃度の変化はSBSポリマーの濃度を変えて調整した。彫り込み深さは0.041cm（0.016インチ）と測定された。彫り込みにより取り除かれた廃物は粘着性であり、掃除が容易ではなかった。

【0056】実施例3Aと比較すると、ケイ酸ジルコニ

ウムが存在するとエラストマー組成物の彫り込み感度が実質的に改善され、彫り込み廃物の清掃可能性が改善された。

【0057】実施例3C

ケイ酸ジルコニウムを5重量%のHiSiL（登録商標）915（無定形シリカ）と交換したこと以外は実施例3Aで使用されたものと類似の配合物を持つ光重合可能な層を調製した。その層を光重合し、実施例3Aに記述したのと同じ条件で彫り込みをした。彫り込み深さは0.048cm（0.019インチ）と測定された。さらに、彫り込みにより取り除かれた廃物はやや粘着性であり、掃除の容易さはほどほどであった。

【0058】実施例4A

次の実施例は、非粒子状の形、すなわち、液体の形でリン酸系の官能性を持つ添加物が存在するとエラストマー層のレーザーによる彫り込み感度が高くなることを実証している。

【0059】実施例3Cで使用されたのと同じ熱可塑性エラストマーを含んでいるが、20重量パーセントのリン酸トリクレシルを持つ層を調製した。この層を、二酸化炭素レーザー彫り込み機（アリゾナ州、TucsonのULS社製）を使用して50Wのレーザー出力および1秒当たり61cm（24インチ）の走査速度で彫り

込みすると、彫り込み深さは0.061cm(0.024インチ)と測定された。廃物は清掃が容易なやや粘性のある液体であった。

【0060】熱可塑性エラストマーであるスチレン-ブタジエンスチレンのブロックコポリマー(Kraton 1102)の層から成る対照サンプルを調製した。この層を上述と同じ条件(50Wのレーザー出力および1秒当たり24インチ(61cm)の走査速度で二酸化炭素レーザー彫り込み機(アリゾナ州、TucsonのULS社製))を使って彫り込みした。そのレーザーはその層の表面に集束された。その彫り込み深さは0.056cm(0.022インチ)と測定された。廃物は掃除が容易でない粘性の粉末であった。

【0061】実施例5A

次の実施例は、エラストマー層を光重合させるための漂白可能な光開始剤に基づくホスフィンオキシドの効率を

実証している。

【0062】表3に表示した配合物の光重合可能な層を、すべての成分を約30mlのテトラヒドロフラン(THF)に混合し、それを平なべに流延してフードの下で溶媒を蒸発させることによって調製した。その後で、材料を真空オープンの中にひと晩置いて、残りの溶媒を追い出した。次いで、この材料を約100℃の加熱プレスで約60ミル(0.152cm)の厚さの光重合可能な層にプレス加工した。層の未硬化の硬度は44ショアAであった。この層をOLITE AL83紫外線暴露装置(OLEC)を使用して約30秒間で光重合させた。発生源の紫外線の強度は15.5mW/cm²であった。光硬化した層のショアA硬度は70であることが分かった。

【0063】

【表3】

成分	重量パーセント
Kraton 1102	59
1,6-ヘキサメチレンジアクリレート	10
光開始剤(図1Aの構造)	0.5
Nissoオイル	15
Huls Polyoil	15
熱禁止剤、BHT	0.5

【0064】比較例5B

0%のDMPA(図1B参照)が0.5%のビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシドに取って代わり、そして15%のNissoオイルの代わりに14.5%のNissoオイルを用いた以外は、実施例5Aで論じたものと同じ配合物を持つ光重合可能な層を調製した。その手順は実施例5Aで利用したものと同じであった。その層の未硬化の硬度は44ショアAであった。次いで、この層を同じ光線源および

同じ条件で光重合させた。30秒間暴露した結果、ショアA硬度は57になり、300秒の暴露時間では硬度が68という結果になった。

【0065】

【発明の効果】本発明によれば、機械的および光化学的の両方で強化されるエラストマー要素が得られ、レーザーで彫り込んでもエラストマー物質を効果的に除去でき、望ましい浮彫りの品質、そして最終的に望ましい印刷品質が与えられる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

G03F 7/004
7/075
7/36

識別記号

505
521

F I

G03F 7/004 505
7/075 521
7/36

テマコード(参考)

(72)発明者 アナンドクマー ラマクリシュナン カン
ナーパッティ
アメリカ合衆国 08520 ニュージャージー
州 イースト ウインドソー サンドス
トーン ロード 33

(72)発明者 ハワード エンサイン シモンズ ザ サ
ード
アメリカ合衆国 19807 デラウェア州
ウィルミントン イースト モザート ド
ライブ 9

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AB02 AC08 AD03
BC13 BC42 BH00 BJ10 CA35
CB32 CB58 CC08 CC11 CC20
FA05 FA19
2H084 AA05 AA14 AA30 AA32 BB04
BB13 CC01
2H096 AA02 BA05 BA20 EA04 EA13
EA23
2H114 AA01 BA02 BA05 BA10 DA14
DA46 EA01 EA02 FA10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.